ChinaXiv合作期刊

第29卷 第2期 材料研究学报 Vol. 29 No. 2
2015年2月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH February 2015

海水液滴铺展因子对碳钢表面电化学特性的影响*

续冉 王燕华 王佳 刘在健 张源

(中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

摘 要 应用丝束电极技术(WBE)研究了海水液滴下碳钢表面的腐蚀行为。结果表明, 随着腐蚀时间的延长液滴下阴阳极电流值逐渐下降, 最终趋于稳定。比较了不同大小的海水液滴下碳钢表面的电流分布, 发现液滴越小腐蚀越剧烈, 且更易形成不对称的电化学区域。提出了液滴铺展因子的概念。研究发现, 随着液滴铺展因子的增大平均电流密度呈指数增加, 最大阳极电流密度和阳极电流密度标准偏差线性增加, 腐蚀强度提高。

关键词 材料失效与保护, 大气腐蚀, 丝束电极, 铺展因子

分类号 TG172 文章编号 1005-3093(2015)02-0095-06

Influence of Spreadability of Seawater Droplet on Electrochemical Characteristics of Carbon Steel

XU Ran WANG Yanhua** WANG Jia LIU Zaijian ZHANG Yuan

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.51131005 & 40906039; Award Fund for Young and Middle- aged Scientists of Shandong No.BS2012HZ021; Natural Science Foundation of Shandong No. ZR2010DQ006.

Manuscript received July 13, 2014; in revised form August 19, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13675425612, E-mail: wyhazz@163.com

ABSTRACT Corrosion behavior of carbon steel beneath seawater droplets was investigated by using the wire electrode technique (WBE). It was found that anodic and cathodic current decreased gradually with the increasing time, then eventually kept stable. Furthermore, the current distribution over the WBE surface beneath seawater droplets of different sizes was studied. Beneath a smaller droplet, the carbon steel was more easily to form an asymmetric electrochemical area. In addition, a concept of droplet spreadability was defined. The average current density increased exponentially with the increasing droplet spreadability, the maximum value and the standard deviation of the anodic current density increased linearly, at the same time, the corrosion intensity enhanced.

KEY WORDS failure and protection of material, atmospheric corrosion, wire beam electrode, spreadability

由于表面能的影响, 吸附在金属表面的电解质薄膜不是均匀分布, 而是形成不同大小的液滴。液滴的形成为电化学腐蚀提供了条件, 是影响大气腐蚀初期行为的重要因素。因此, 为了研究大气腐蚀初期行为应该对液滴现象有一个深刻的认识。

目前, 液滴下金属大气腐蚀的研究已经取得了一定成果。Wang 等[1]用原子力显微镜研究了硫酸液滴下纯铁腐蚀速度与液滴尺寸的关系, 发现腐蚀初期的平均腐蚀速率随液滴尺寸的降低而降低。Tsutsumi 等[2]在恒湿条件下研究了304不锈钢在$MgCl_2$液滴下的点蚀机理, 发现点蚀发生的概率随着直径和高度的降低而降低。Jiang 等[3-5]则提出了三相线的概念, 在理论上证实了液相分布状态在金属腐蚀阴极过程中的作用。

由于液滴尺寸的特殊性, 有人设计了微型参比电极和对电极, 进行电化学研究。Dubuisson 等[6, 7]用

* 国家自然科学基金51131005, 40906039、山东省优秀中青年科学家奖励基金BS2012HZ021和山东省自然科学基金ZR2010DQ006资助项目。

2014年7月13日收到初稿; 2014年8月19日收到修改稿。

本文联系人: 王燕华

chinaXiv:202303.00330v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00330v1

双铂丝电极研究了NaCl和Na_2SO_4液滴下镀锌钢的腐蚀。结果表明, 液滴高度小于800 μm时腐蚀速率明显提高, 而高度大于800 μm时腐蚀速率的改变并不明显。Jiang等[8]用自制的Ag/AgCl参比电极研究了钢在含氯液滴下的电化学腐蚀机理, 发现液滴下钢的腐蚀有独立的阳极区和阴极区, 阳极区主要在中心, 阴极区主要在边缘, 腐蚀产物在二者之间, 形成一个典型的腐蚀产物环。还有人采用微区电化学的方法, 例如开尔文探针技术(SKP), 也取得了一些进展。Zhang等[9]使用扫描Kelvin探头参比电极技术研究了气相环境中无机盐微粒沉积诱发金属腐蚀过程的电位分布特征, 发现在较高相对湿度下, 沉积无机盐位置的电位形成火山型不均匀电位分布。唐晓等[10]研究了NaCl液滴覆盖下Q235钢表面的微区电化学参数分布的特征。

以上研究工作使用的是大面积金属电极, 因此不能得到不同位置的电化学特性, 特别是电流分布信息, 从而限制了研究的深度。丝束电极技术(WBE)是最近二十年发展起来的微区电化学技术, 应用微积分的原理并用一系列规则排列的电极丝代替整个电极, 能提供电极表面各点电化学参数的分布信息, 是研究局部腐蚀的有力工具。目前, WBE技术已经用于研究大气腐蚀中液滴的特性。Muster等[11]研究了液滴特性对锌大气腐蚀的影响, 发现不同液滴大小(1-10 μL)的电流密度基本一致, 但是电流密度随NaCl浓度的变化比较大。Wang等[12]用WBE研究了304不锈钢在NaCl溶液中的局部腐蚀, 发现电流分布不均匀, 阳极电流峰主要在液滴的边缘, 而且随着液滴尺寸的增加, 局部腐蚀加剧。

本课题组在Labview环境下基于PXI模块化仪器搭建了一套丝束电极测控系统, 并应用于多种不均匀腐蚀的研究[13-17]。碳钢是应用最为广泛的金属材料之一, 在海洋大气环境中金属表面形成不同大小的液滴, 这些液滴含有多种无机盐, 且NaCl浓度更高, 对碳钢形成更强的破坏作用。鉴于此, 本文应用丝束电极(WBE)技术研究海水液滴下碳钢的电流分布情况, 及液滴大小对腐蚀的影响, 并探讨液滴铺展因子的大小对碳钢表面腐蚀的影响。

1 实验方法

1.1 电极的制备

将直径为1.2 mm的A3碳钢丝均匀排列成11×11的矩阵, 将其用环氧树脂密封起来制成丝束电极。碳钢丝之间彼此绝缘, 间距为0.3 mm(图1a)。实验前分别用400#、1000#、2000#的水磨砂纸对丝束电极表面逐级打磨, 然后用乙醇清洗表面, 用冷风吹干后放在真空干燥器中24 h。实验用海水为取自青岛海域的清洁海水。

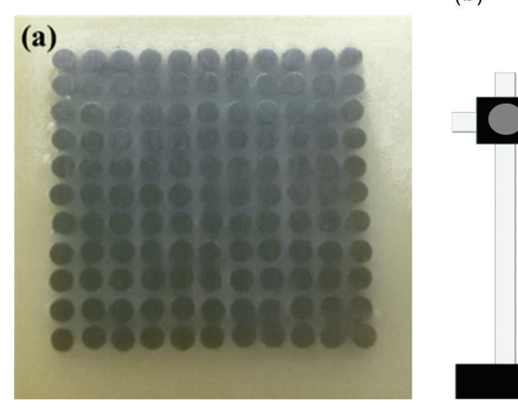
1.2 实验装置

实验装置如图1b所示, 将丝束电极放在人工气候箱中, 用同浓度的溶液控制环境相对湿度在95%以上, 并在(20±1)℃下进行电化学测试。用微量注射器分别在丝束电极表面滴加不同大小的海水液滴, 然后测量电极表面的电偶电流分布。

1.3 WBE测试

测量电流分布的装置, 包括NI公司的PXI1033、2532等模块[13-15, 18, 19]。实验前, 将所有丝短接在一起进行耦合以确保电子在不同钢丝之间自由流动, 即类似整体电极中局部阴阳极之间电子移动。

测量电流时将121根丝依次断开, 测量每根丝与其余所有短接丝之间的电偶电流。整个测量过程由测控软件Labview8.5控制。实验数据由Surfer8.0进行处理, 得到腐蚀不同时间的电流的分布图。



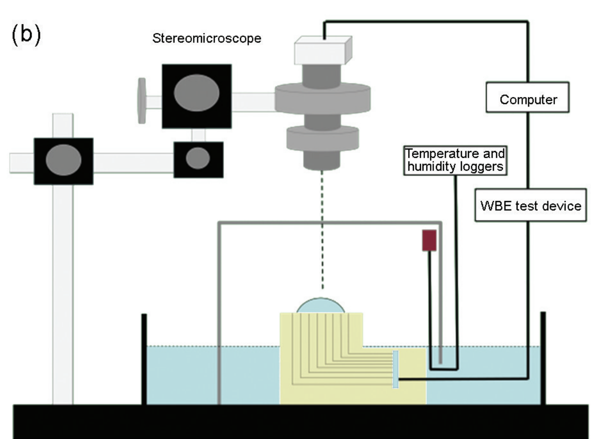
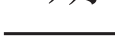


图1 丝束电极表面实物图和实验装置示意图

Fig.1 Photo of the WBE surface (a) and the schematic diagram of test device (b)

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00330v1



1.4 腐蚀形貌观察

用光学体视显微镜对不同时间下的液滴状态拍照, 得到液滴的半径、高度及碳钢表面的腐蚀情况。

2 结果和讨论

2.1 液滴下碳钢表面的腐蚀情况

图2给出了50 μL海水液滴下碳钢表面不同腐蚀时间的电流分布图。正值代表阳极电流, 负值代表阴极电流, 颜色深浅代表了电流的大小。虚线内是液滴区域, 横纵坐标是对应电极排列的不同丝的位置。

由图2可以看出, 液滴下碳钢表面的电流分布不均匀, 液滴中心为阳极区, 边缘为阴极区, 出现典型的Evans环现象[19]。海水液滴下各处的液膜厚度不同, 因而产生氧浓差梯度, 发生局部腐蚀, 边缘处厚度最小, 氧扩散速度快, 发生阴极氧还原反应: O_2+ $2H_2O$+4e=4OH^-; 中心处厚度最大, 氧扩散速度慢, 发生阳极溶解反应, Fe-2e=Fe^{2+}。

由图2还可发现, 在腐蚀的不同阶段液滴下的电流分布呈现出不同的分布情况。腐蚀10 min时液滴中心有两个明显的阳极电流峰, 颜色最深, 阴极区在液滴边缘, 颜色也最深, 表明此时的碳钢的腐蚀强度最大。在腐蚀初期钢表面没有锈层覆盖, 电极腐蚀活性强, 氧的去极化作用使中心的阳极反应更剧烈。在腐蚀30 min和60 min时阳极电流峰数增多, 但是强度稍有降低。这些结果说明, 随着腐蚀反应的进行, 由于氧气的消耗, 中心的含氧量下降, 腐蚀强度降低。腐蚀90 min后氧气扩散达到平衡, 阳极区和阴极区大小基本不变, 腐蚀区域稳定。腐蚀300 min时液滴下仍有阳极电流峰, 阳极区形状基本不变, 但是强度降低明显, 阴极区明显减少, 阴阳极电流值的绝对值均下降到了0.2 μA左右。此时液滴下锈层已经基本覆盖整个液滴, 锈层的覆盖会抑制金属的阳极溶解和阴极氧还原反应, 因而液滴下的腐蚀趋于均匀。

为了研究碳钢表面的腐蚀程度与腐蚀时间的关系, 测量了平均阳极电流密度随腐蚀时间的变化曲线。平均阳极电流密度是液滴下阳极电流和与阳极面积之比, 反映液滴下碳钢的腐蚀强度。如图3所示, 50 μL海水液滴下平均阳极电流密度随着腐蚀时间的延长而呈下降趋势, 前60 min时下降幅度最大, 说明初期腐蚀最为剧烈, 90 min后趋于平稳, 说明此后液滴下碳钢的腐蚀基本稳定, 与图2给出的结果一致。由此可以看出, 海水液滴下, 随着腐蚀时间的延长腐蚀强度逐渐降低, 并最终趋于稳定。

2.2 液滴尺寸对碳钢表面电流分布的影响

图4给出了不同尺寸的海水液滴下碳钢表面的电流分布图。由图4可见, 液滴尺寸对金属表面电化学分布有重要影响。如图4a所示, 10 μL液滴下只观察到了一个主阳极, 且主阳极的位置并不在中

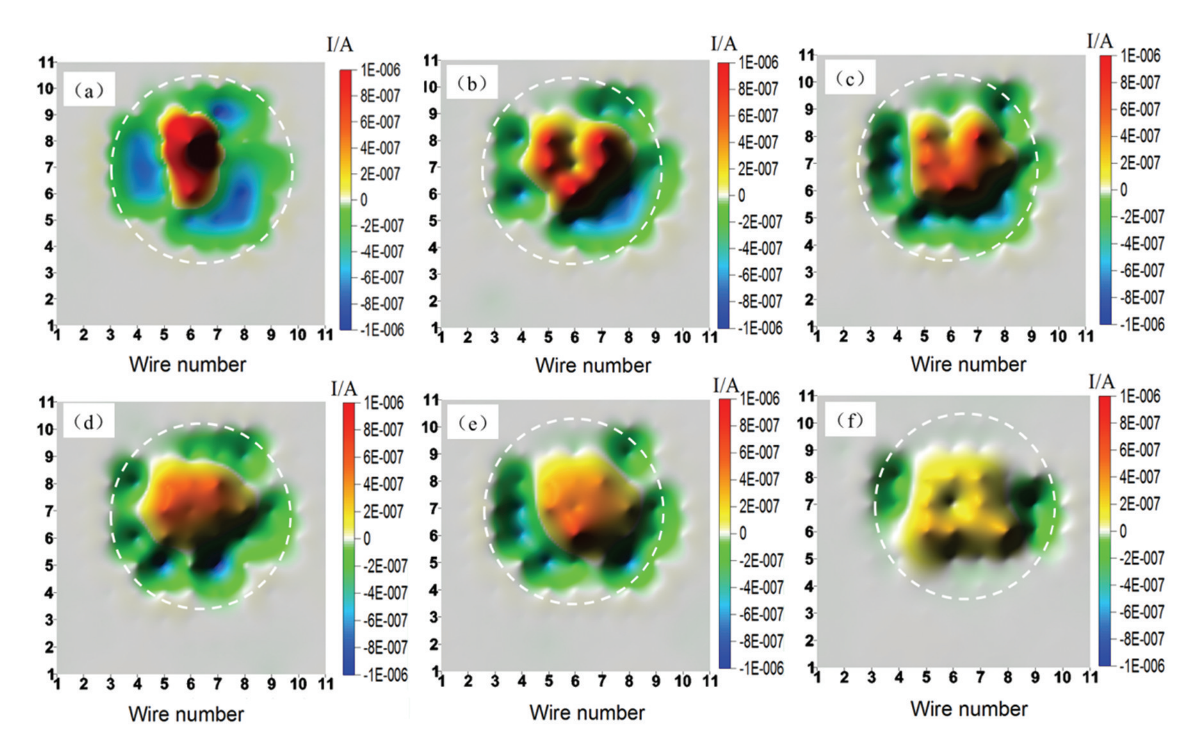


图2 50 μL海水液滴下碳钢表面不同时间的电流分布图

Fig.2 Galvanic current distributions over the WBE surface with a drop of 50μL volume of seawater solution after (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 180 min, (f) 300 min

ChinaXiv合作期刊

心，而是与阴极区相邻形成了不对称化学区，并不符合Evans模型。小液滴更易形成不对称的电化学区域，阴阳极区相邻[11]。液滴的电化学/化学模型表明，中心阳极边缘阴极的Evans环模型只适用于大液滴而不适用于小液滴，因为小液滴下扩散路线较短并不会出现阴极反应导致的缺氧，并没有明显的阴阳极位置差异。

对于25-150 μL的液滴，碳钢的电化学分布则符合Evans模型，即中心为阳极区，边缘为阴极区，而且主要的阳极点更靠近阴极区。随着液滴尺寸的增大阴阳极区域增大，但是电流强度降低。在中性海水中主要进行耗氧反应，氧还原反应是最主要的阴极反应，腐蚀速率主要由阴极反应决定[6]。液滴尺寸增大则高度升高，接触角变大，O_2到达金属表面的速率降低，扩散限制的氧还原电流密度降低[7]，因此腐蚀速率降低。在150 μL的液滴中心出现了阴极点，因为碳钢表面状态不均匀，缺陷点处更易形成阳极，其他区域成为阴极，更易形成局部阴阳极。

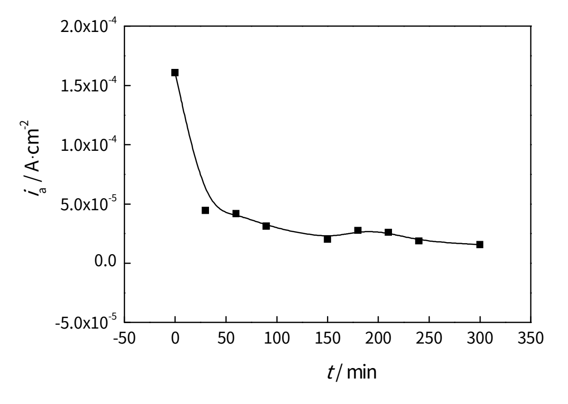


图3 海水液滴下平均阳极电流密度随时间的变化曲线

Fig.3 Variations of the average anodic current density i_a with corrosion timeunder 50 μL seawater droplet

2.3 铺展因子对碳钢表面电化学性质的影响

在表面化学中多相系统的分散程度常用比表面积表示，其定义为物质的总表面积与总体积之比[23]。对于一定体积的物质，分散度越高其表面积就越大，表面效应也就越明显。因此，当物质被高度分散时界面的作用很明显。

在大气腐蚀研究中，液滴的高度和直径影响金属的腐蚀情况。本文用液滴的投影面积代替表面积，提出了铺展因子的概念，用于描述液滴的铺展程度，其定义为：$A_0=S_0/V$，其中A_0是铺展因子，V是液滴体积，S_0是液滴与金属的接触面积，即液滴的投影面积。通过改变液滴体积可得到不同的铺展因子A_0。

图5给出了铺展因子随液滴体积的变化曲线，可见液滴体积越小其铺展因子越大，说明单位体积下的电化学接触面积越大。

平均阴阳极电流密度随着铺展因子的变化曲线，如图6所示，其中平均阴极电流密度是液滴下阴极和与阴极面积之比。可以看出，液滴下阴阳极

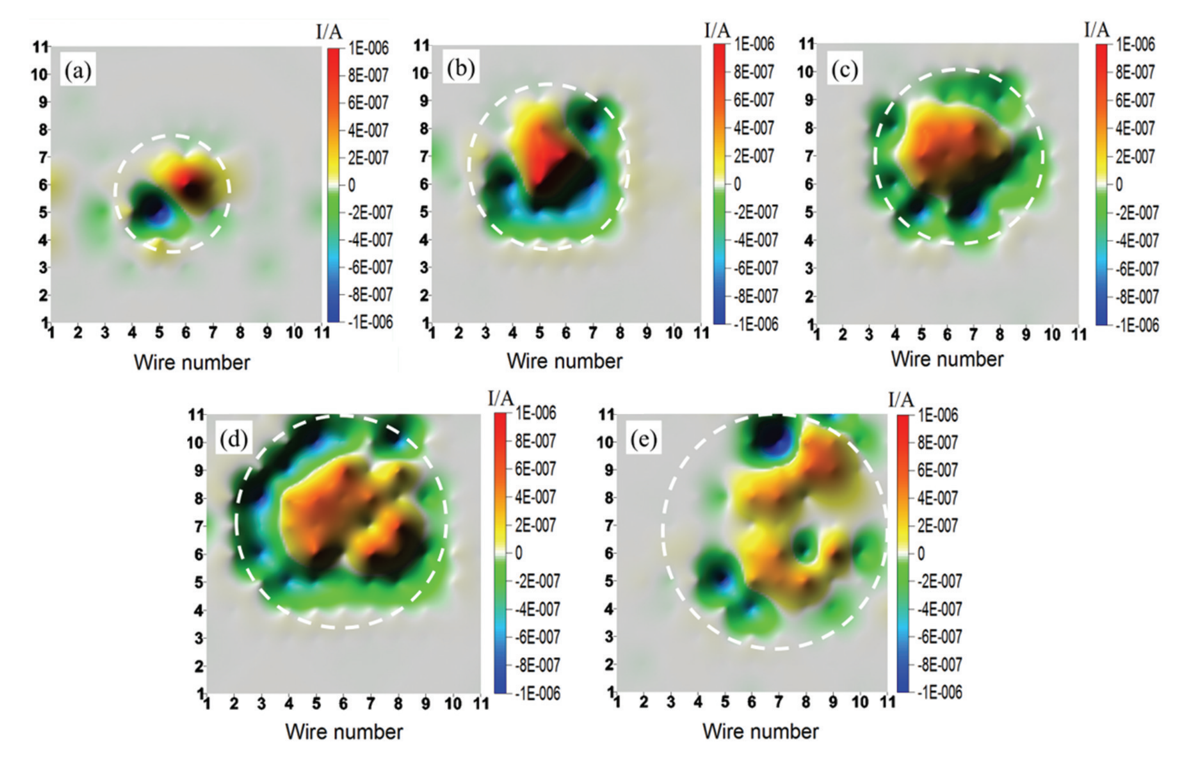
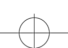


图4 不同尺寸的海水液滴下碳钢表面的电流分布图

Fig.4 Galvanic current distributions over the WBE surface under theseawater droplet with different volume (a) 10 μL, (b) 25 μL, (c) 50 μL, (d) 100 μL, (e) 150 μL



chinaXiv:202303.00330v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00330v1

平均电流密度随铺展因子的增加，呈指数增长的趋势。说明铺展程度对腐蚀强度的影响比较大，即铺展程度越大则腐蚀强度越大。铺展因子越大则单位体积的电化学接触面积越大，参与电化学反应的面积越大，碳钢的腐蚀程度越大。同时，液滴的高度会降低，使氧气扩散到液滴下金属表面的速率加快，碳钢的腐蚀速度加快，最终导致碳钢腐蚀强度增大。

电偶电流极大值在一定程度上反映了局部腐蚀的剧烈程度。图7给出了液滴下最大阳极电流密度 $i_{a,\max}$ 随铺展因子的变化曲线。由图7可以看出，$i_{a,\max}$

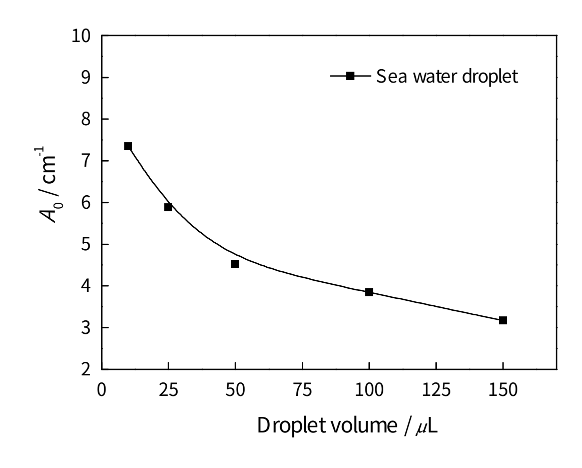


图5 铺展因子随海水液滴体积的变化曲线

Fig.5 Variations of the Spreadability A_0 with the volume of seawater droplet

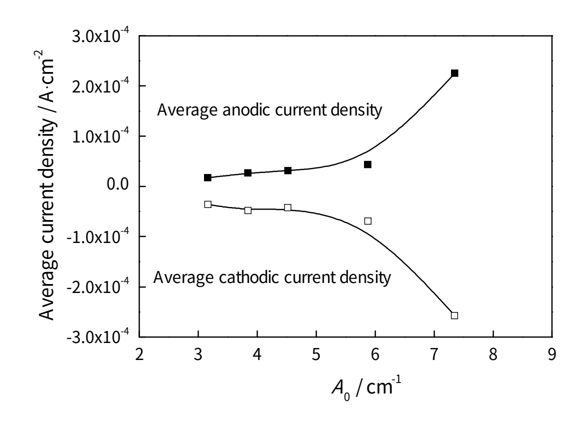


图6 平均电流密度随铺展因子的变化曲线

Fig.6 Variations of the average current density i with the spreadability A_0 of seawater droplet

与铺展因子之间存在着线性关系，铺展因子增加则 $i_{a,\max}$ 也线性增加，表明碳钢的腐蚀剧烈程度增加。

电偶电流标准偏差代表了数据值偏离算术平均值的程度，其定义为 $S=\sqrt{\frac{\Sigma(x_i-\bar{x})^2}{N-1}}$，可以反映电化学分布的不均匀性。图8给出了阳极电流密度标准偏差 S 随铺展因子的变化曲线，可以看出，液滴下阳极电流密度标准偏差，随着铺展因子的增加而线性增加，说明液滴铺展程度越大，碳钢表面的电化学分布越不均匀。

对比图7、8与图6可以发现，$i_{a,\max}$ 和 S 是呈线性增加的趋势，而 i_a 是指数增加的趋势。这说明，随着铺展因子的增大液滴下的腐蚀强度增加，且呈整体增加的趋势，并不是只有某一个位置加速了腐蚀，也说明液滴下碳钢的腐蚀更均匀。

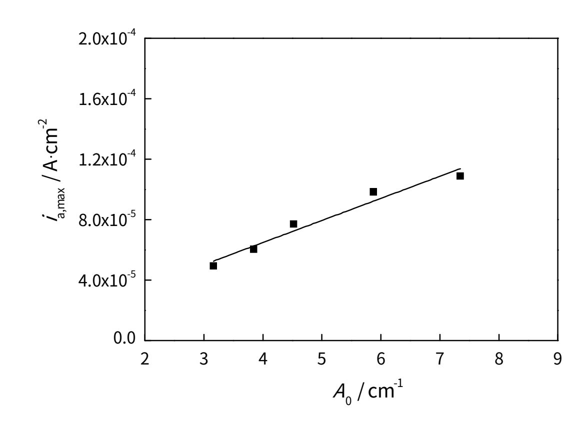


图7 最大阳极电流密度随铺展因子的变化曲线

Fig.7 Variations of the maximum anodic current density $i_{a,\max}$ with the Spreadability A_0 of seawater droplet

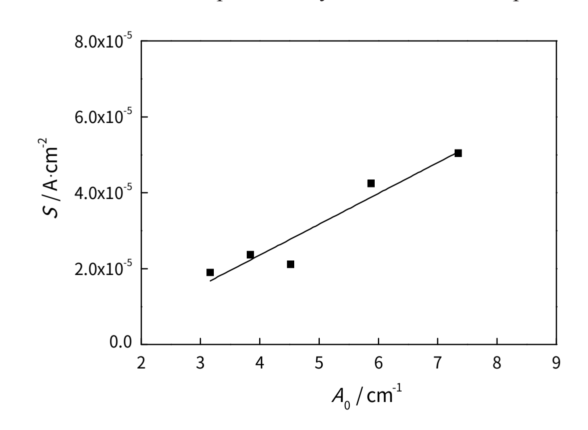


图8 阳极电流密度标准偏差随铺展因子的变化曲线

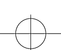
Fig.8 Variations of the standard deviation of the anodic current densityS with the Spreadability A_0 of seawater droplet

3 结　论

1. 随着腐蚀时间的延长碳钢表面海水液滴下阴阳极电流值逐渐下降，最终趋于稳定。

2. 对于大液滴，液滴下的腐蚀呈典型的Evans环模型，即中心阳极，边缘阴极；对于小液滴则更易形成不对称的电化学区域，且液滴越小碳钢的腐蚀越剧烈。

3. 液滴铺展因子对于碳钢的腐蚀有重要的影响，随着铺展因子的增加平均电流密度呈指数增加，



ChinaXiv合作期刊

最大阳极电流密度和阳极电流密度标准偏差线性增加，液滴下的腐蚀强度提高。

参 考 文 献

1 R. Wang, M. Kido, Corrosion behavior of pure iron beneath a micro-droplet of sulfuric acid solution investigated by atomic force microscopy, Scripta Materialia, **55**(7), 633(2006)

2 Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions, Corrosion Science, **49**(3), 1394(2007)

3 Jiang J, Wang J, Lu Y, Hu J, Effect of length of gas/liquid/solid three-phase boundary zone on cathodic and corrosion behavior of metals, Electrochimica Acta, **54**(5), 1426(2009)

4 Jiang J, Wang J, WangW, Zhang W, Modeling influence of gas/liquid/solid three-phase boundary zone on cathodic process of soil corrosion, Electrochimica Acta, **54**(13), 3623(2009)

5 Jiang J, Wang J, The role of cathode distribution in gas/liquid/solid multiphase corrosion systems, Journal of Solid State Electrochemistry, **13**(11), 1723(2009)

6 Emilie Dubuisson, Philippe Lavie, Francis Dalard, Jean-Pierre Caire, Sabine Szunerits, Study of the atmospheric corrosion of galvanised steel in a micrometric electrolytic droplet, Electrochemistry Communications, **8**(6), 911(2006)

7 Emilie Dubuisson, Philippe Lavie, Francis Dalard, Jean-Pierre Caire, Sabine Szunerits, Corrosion of galvanised steel under an electrolytic drop, Corrosion Science, **49**(2), 910(2007)

8 Jiang R J, Cheng Y F, Mechanism of electrochemical corrosion of steel under water drop, Electrochemistry Communications, **35**, 8 (2013)

9 Zhang J B, Wang J, Wang Y, Electrochemical investigations of micro-droplets formed on metals during the deliquescence of salt particles in atmosphere, Electrochemistry Communications, **7**(4), 443 (2005)

10 TANG Xiao, WANG Jia, Characteristics of micro-areal distribution of electrochemical parameters on Q235 steel under NaCl electrolyte droplet, Corrosion Science and Protection Technology, (04), 299(2010)
(唐　晓, 王　佳, Q235钢/NaCl液滴界面微区电化学特征参数分布特征, 腐蚀科学与防护技术, (4), 299(2010))

11 Muster T H, Bradbury A, Trinchi A, Cole I S, Markley T, Lau D, Dligatch S, The atmospheric corrosion of zinc: The effects of salt concentration, droplet size and droplet shape, Electrochimica Acta, **56**(4), 1866(2011)

12 Wang Y H, Wang W, Liu Y, Zhong L, Wang J, Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode, Corrosion Science, **53**(9), 2963(2011)

13 Wang W, Zhang X, Wang J, The influence of local glucose oxidase activity on the potential/current distribution on stainless steel: a study by the wire beam electrode method, Electrochimica Acta, **54** (23), 5598(2009)

14 Zhang X, Wang W, Wang J, A novel device for the wire beam electrode method and its application in the ennoblement study, Corrosion Science, **51**(6), 1475(2009)

15 Wang W, Lu Y, Zou Y, Zhang X, Wang J, The heterogeneous electrochemical characteristics of mild steel in the presence of local glucose oxidase—A study by the wire beam electrode method, Corrosion Science, **52**(3), 810(2010)

16 Zhang D, Wang W, Li Y, An electrode array study of electrochemical inhomogeneity of zinc in zinc/steel couple during galvanic corrosion, Corrosion Science, **52**(4), 1277(2010)

17 Wang W, Jenkins P E, Ren Z, Heterogeneous corrosion behaviour of carbon steel in water contaminated biodiesel, Corrosion Science, **53**(2), 845(2011)

18 ZHANG Xia, WANG Wei, WANG Jia, Characterizationof Electrochemical Heterogenity of Interface of Anartificial Biofilm/Metalby Meansofa Wire Beam Electrode, Corrosion Science and Protection Technology, **21**(3), (2009)
(张　霞, 王　伟, 王　佳, 利用丝束电极技术研究模拟微生物膜/金属界面的电化学不均匀性, 腐蚀科学与防护技术, **21**(3)(2009))

19 Goldstein E M, The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications, Journal of Chemical Education, **12**, 662(1960)

20 Y. H. Wang, Y. Y. Liu, W. Wang, L. Zhong, J. Wang, Influences of the three-phase boundary on the electrochemical corrosion characteristics of carbon steel under droplets, Materials and Corrosion, **64** (4): 309-313(2012)

21 Li J F, Maier B, Frankel G S, Corrosion of an Al－Mg－Si alloy under $MgCl_2$ solution droplets, Corrosion Science, **53**(6), 2142(2011)

22 Li S, Hihara L H, Atmospheric-Corrosion Electrochemistry of NaCl Droplets on Carbon Steel, Journal of The Electrochemical Society, **159**(11), C461(2012)

23 FU Xiancai, SHEN Wenxia, YAO Tianyang, HOU Wenhua, *Physical Chemistry*: 2, the 2nd Edition, (Beijing, Higher Education Press, 2006) P.312
(傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华, 物理化学: 下册, 第二版, (北京, 高等教育出版社, 2006)P.312)

chinaXiv:202303.00330v1

